

# 不同银引入方式的多级孔分子筛的制备及表征

吕存彬<sup>1,2</sup>, 刘清华<sup>1</sup>, 李 闯<sup>1</sup>, 郭志远<sup>1,2</sup>, 王永杰<sup>2</sup>, 项玉芝<sup>1\*</sup>

(1. 中国石油大学(华东)理学院, 山东 青岛 266580;

2. 中国石油大学(华东)化学工程学院, 山东 青岛 266580)

**摘要:** 选用 ZSM-5 分子筛为原料, 采用水热晶化法, 以硅烷类 P 为软模板剂、四丙基溴化铵为微孔结构导向剂, 制备具有微介孔结构的 P-ZS 多级孔分子筛。进一步通过负载法、银盐或银氨配合物原位合成法对 P-ZS 进行改性, 制备出一系列银基改性 P-ZS 多级孔分子筛, 并采用 XRD、H<sub>2</sub>-TPR、NH<sub>3</sub>-TPD、Py-FTIR、氮气等温吸脱附测试等对其结构进行表征。结果显示, 银氨原位合成法所得 [Ag, Al]P-ZS 多级孔分子筛比其他银引入方式所得改性分子筛结构更加稳定; 与 P-ZS 相比, [Ag, Al]P-ZS 比表面积、孔容及孔径等明显减小, 但晶型和骨架结构未发生改变; [Ag, Al]P-ZS 产生了强 Lewis 酸, 酸性位点数量多, 整体酸量明显增加。

**关键词:** 多级孔分子筛; 改性; 吸附剂; 银改性

中图分类号: TE644

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)S-0190-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.S.041

## Preparation and characterization of multistage porous molecular sieves with different adding methods of silver

LV Cun-bin<sup>1,2</sup>, LIU Qing-hua<sup>1</sup>, LI Chuang<sup>1</sup>, GUO Zhi-yuan<sup>1,2</sup>, WANG Yong-jie<sup>2</sup>, XIANG Yu-zhi<sup>1\*</sup>

(1. College of Science, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China;

2. College of Chemical Engineering, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China)

**Abstract:** P-ZS multistage porous molecular sieve with micro-mesoporous structure is prepared by using hydrothermal crystallization method, with ZSM-5 molecular sieve as raw materials, silane P as soft template agent and tetrapropylammonium bromide as microporous structure guide agent. A series of silver-based modified multistage porous P-ZS molecular sieves are prepared via modifying P-ZS molecular sieves by supporting method, and silver salt or silver ammonia complexes. in-situ synthesis method. The samples are characterized by XRD, H<sub>2</sub>-TPR, NH<sub>3</sub>-TPD, Py-FTIR and nitrogen isothermal adsorption and desorption tests etc. It is shown that [Ag, Al] P-ZS molecular sieves obtained by in-situ synthesis of Ag ammonia has more stable structure than that obtained by other modification methods. Compared with P-ZS, specific surface area, pore volume and pore size of [Ag, Al] P-ZS decrease obviously, but its crystal shape and skeleton structure remains unchanged. A strong Lewis acid site appears in [Ag, Al] P-ZS, the number of acid sites on it increases, and the overall acid amount of it increases significantly.

**Key words:** multistage porous molecular sieve; modification; adsorbent; modification by silver

如何实现天然气的深度脱硫特别是较难脱除的有机硫以符合环保及工业要求成为当前的研究热点。目前, 工业上天然气中硫化物的脱除主要是通过胺溶剂萃取或固定床吸附剂(活性炭和 ZnO)吸附, 通常可有效脱除硫化氢, 但难以去除有机硫。使用分子筛可脱除部分有机硫, 天然气中用于有机硫脱除的分子筛主要包括: 金属改性的  $\beta$  型、ZSM-5、13X 型和 Y 型微孔分子筛; 介孔分子筛以 MCM-41 和 SBA-15 为主。但上述分子筛大多存在选择性差和硫容低等问题。Veses 等<sup>[1]</sup>用浸渍法将金属(锡、

铜、镍或镁)阳离子负载在多级孔 ZSM-5 分子筛上, 催化热解木质纤维素生物质制生物油。研究发现负载金属阳离子后, 分子筛产生新的 Lewis 酸位点, 且负载镁离子的多级孔 ZSM-5 促进生物油脱氧性能最佳。Wang 等<sup>[2]</sup>分别以四丙基氢氧化铵和乙酰丙酮锰作为结构导向剂和锰盐, 通过简便的一步水热晶化法制备了骨架中含锰的 MFI 沸石, 并验证了锰掺入到沸石骨位点中。多级孔分子筛结合了微孔与介孔分子筛的优点, 在传质能力、择形性能、酸性位、孔道结构、水(热)稳定性、吸附活性等方面都有所

收稿日期: 2020-04-03; 修回日期: 2020-07-02

基金项目: 大学生创新创业训练计划创新训练项目(20181387)

作者简介: 吕存彬(1999-), 男, 本科, 研究方向为煤及生物化工, 3145774658@qq.com; 项玉芝(1963-), 女, 博士, 教授, 主要从事石油有机化学、精细化工等方面的研究, 通讯联系人, xiangyzh@163.com。

提高。

甲硫醚是含硫天然气中难脱除的有机硫化物之一,目前以金属杂原子原位合成改性分子筛对天然气中甲硫醚进行脱除鲜见文献报道。本文按照合成微孔 ZSM-5 分子筛<sup>[3]</sup>的方法,在合成凝胶中添加硅烷类软模板剂 P,以四丙基溴化铵(TPABr)为微孔结构导向剂、硅溶胶为硅源、无水硫酸铝为铝源,采用水热晶化法制备得到具有多级孔结构的 ZSM-5 分子筛 P-ZS。并考察了不同银引入方式对多级孔分子筛结构的影响,以期将其用于甲硫醚的脱除。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

ZSM-5 分子筛(工业级,天津南化催化剂厂);硅溶胶(质量分数 30%,阿拉丁试剂有限公司);无水硫酸铝、TPABr 等均为分析纯。

X 射线衍射仪(X'Pert PRO MPD,荷兰帕纳科公司);TPD-TPR 动态吸附仪(TP-5076,天津先权公司);比表面积及孔径分析仪(V-Sorb 2800P,北京金埃谱科技有限公司)。

### 1.2 催化剂的制备

#### 1.2.1 ZSM-5 分子筛和多级孔分子筛 P-ZS 的制备

参照文献<sup>[3]</sup>制备 ZSM-5 分子筛。原料配比为  $n(\text{SiO}_2) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{P}) : n(\text{Na}_2\text{O}) : n(\text{TPABr}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 100 : 1 : 5 : 8.75 : 12 : 2600$ 。称取 0.550 g NaOH 加入到 25.73 g 去离子水中,随后加入 2.508 g TPABr,溶解后再加入 0.268 8 g 无水硫酸铝,室温下剧烈搅拌至硫酸铝完全溶解,逐滴加入 15.72 g 硅溶胶。配好的前驱液在 30℃ 下搅拌 2 h,形成溶胶的 pH 为 13;静置过夜老化,白色溶胶变为凝胶状,转入 100 mL 聚四氟乙烯内衬的不锈钢晶化釜中;将晶化釜转移到程序升温干燥箱中,升温速率 2℃/min,在 160℃ 下维持 48 h;之后降温至 25℃,降温速率 0.5℃/min。待晶化结束后,抽滤得到白色结晶产物,用去离子水反复冲洗,至滤液的 pH 为中性。再将滤饼在 80℃ 下真空干燥 10 h,最后在 550℃ 空气氛围下焙烧 5 h,得到 ZSM-5 分子筛。

按照上述 ZSM-5 分子筛的制备方法,加完硅溶胶后在 30℃ 下搅拌 2 h,直接加入一定量软模板剂 P,使  $n(\text{P}) : n(\text{SiO}_2) = 0.05 : 1$ ,其他步骤同上,制得多级孔分子筛 P-ZS。

#### 1.2.2 原位合成法改性 P-ZS 和 ZSM-5

按照 1.2.1 中所述 P-ZS 的制备方法,在合成

凝胶中加入软模板剂 P 后再加入一定量硝酸银溶液或质量分数为 5% 的银氨溶液,其他步骤同上,即得到两种原位合成法改性多级孔分子筛,分别记为 (Ag, Al)P-ZS 和 [Ag, Al]P-ZS。

按照 1.2.1 中所述 ZSM-5 分子筛的制备方法,在合成凝胶后,加入一定量硝酸银溶液或质量分数为 5% 的银氨溶液,将银引入到分子筛孔道空穴或骨架内,其他步骤同上,即得到两种原位合成法改性 ZSM-5 分子筛,分别记为 (Ag, Al)ZSM-5 和 [Ag, Al]ZSM-5。

#### 1.2.3 等体积浸渍超声法改性 P-ZS

将制备出的 P-ZS 分子筛与硝酸银溶液按照固液比 1:0.9 进行等体积超声浸渍。浸渍结束后将 P-ZS 置于 110℃ 下真空干燥 2 h,然后在马弗炉中空气氛围下 550℃ 煅烧 4 h。以硝酸银溶液或质量分数为 5% 的银氨溶液等体积浸渍超声为辅助手段得到改性产品,分别记作 (Ag)/P-ZS 和 [Ag]/P-ZS。

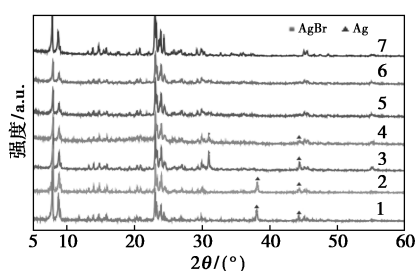
## 2 结果与讨论

### 2.1 不同银引入方式的 P-ZS 多级孔分子筛 XRD 分析

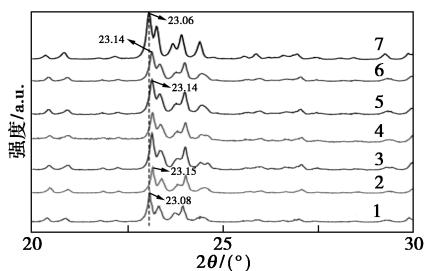
据文献<sup>[4]</sup>报道,将银、铜等金属离子负载在介孔材料上,吸附剂对甲硫醚的吸附量显著提高。不同银引入方式对改性多级孔分子筛结构的影响如图 1 所示。

由图 1(a)可知,通过原位合成改性将银元素引入到 ZSM-5 和 P-ZS 分子筛中,其中银氨配合物原位改性的 [Ag, Al]ZSM-5 和银盐原位改性的 (Ag, Al)ZSM-5 与 P-ZS 的结晶度基本一致;而 [Ag, Al]P-ZS 和 (Ag, Al)P-ZS 的结晶度与 P-ZS 相比有所降低。一方面是因为硅烷偶联剂会与硅羟基相互作用,影响分子筛晶体的生成;另一方面不管以何种方式将银元素添加到合成体系中,都可能会因生成  $(\text{Si-O-M})_n$  前驱体而对分子筛的生长过程产生影响。

进一步由图 1(b)可以看出, P-ZS 在 23.06° 处的特征峰在 [Ag]/P-ZS ( $2\theta = 23.15^\circ$ ) 和 [Ag, Al]P-ZS ( $2\theta = 23.14^\circ$ ) 中明显出现偏移,说明由银氨配合物负载法和原位合成改性法可以将更多的银离子引入到分子筛骨架结构中。此外,在 (Ag, Al)ZSM-5 和 (Ag, Al)P-ZS 的 XRD 图谱中,  $2\theta = 30.97^\circ$  属于 AgBr 的衍射峰, AgBr 的出现是由 TPABr 中的溴离子与银离子在前驱液中反应所得;  $2\theta = 44.34^\circ$  归属



(a)



(b)

1—(Ag)/P-ZS; 2—[Ag]/P-ZS; 3—(Ag, Al)ZSM-5;  
4—(Ag, Al)P-ZS; 5—[Ag, Al]ZSM-5; 6—[Ag, Al]P-ZS;  
7—P-ZS

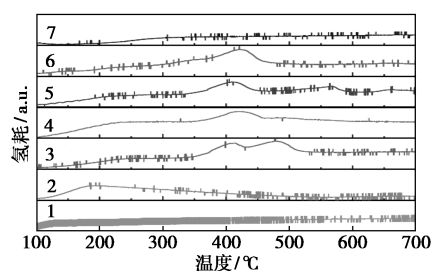
图 1 不同银引入方式的 P-ZS 多级孔分子筛 XRD 分析

于银单质的衍射峰,这说明在合成体系中直接加入银盐和以银氨配合物方式在分子筛中引入的银元素最终会以不同形态存在。等体积浸渍超声法得到的 (Ag)/P-ZS 和 [Ag]/P-ZS 分别在  $2\theta = 38.16^\circ$  和  $44.34^\circ$  出现衍射峰,归属于单质银晶体。在 [Ag, Al]ZSM-5 和 [Ag, Al]P-ZS 中皆没有发现单质银晶体或 AgBr 晶体衍射峰,说明经过原位合成改性法引入的银元素嵌入分子筛骨架中取代了骨架硅或铝,或作为(强)氨基配合物阳离子物质部分锚定在 Al-MFI(负)晶格上,又或者均匀地分散在分子筛表面,以无定形状态存在<sup>[5]</sup>。

### 2.2 改性 P-ZS 多级孔分子筛 H<sub>2</sub>-TPR 测试

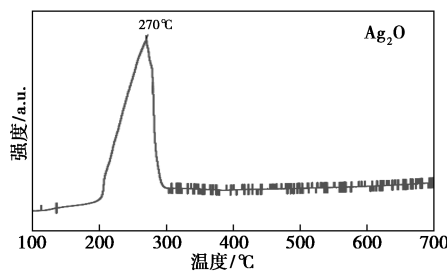
H<sub>2</sub>-TPR 可以确定金属元素在分子筛中的存在状态。通过 H<sub>2</sub>-TPR 对不同银引入方式 ZSM-5 和 P-ZS 多级孔分子筛进行表征,并与未改性的分子筛和 Ag<sub>2</sub>O 对比,结果如图 2 所示。

由图 2(a)可知,未改性的 P-ZS 未出现任何氢气还原峰;等体积浸渍超声法得到的 (Ag)/P-ZS 样品未出现氢气还原峰,说明 (Ag)/P-ZS 在 550℃ 焙烧后硝酸银分解成银,在 P-ZS 中银以单质状态存在; [Ag]/P-ZS 样品却在 182℃ 附近出现一个氢气还原峰,说明银以银氨离子 ([Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>) 状态负载在 P-ZS 上,高温 550℃ 焙烧未能将其热分解,但



(a)

1—(Ag)/P-ZS; 2—[Ag]/P-ZS; 3—(Ag, Al)ZSM-5;  
4—[Ag, Al]ZSM-5; 5—(Ag, Al)P-ZS; 6—[Ag, Al]P-ZS;  
7—P-ZS



(b)

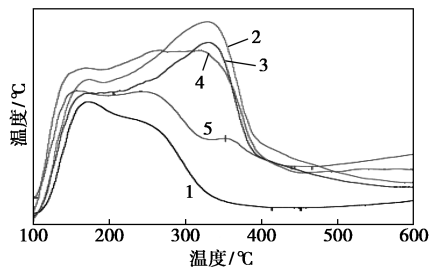
图 2 不同银引入方式的改性 P-ZS 多级孔分子筛 H<sub>2</sub>-TPR 曲线

银氨键能较弱,只需要低温氢气氛围下就可还原为单质银。原位改性法得到的 (Ag, Al)ZSM-5 和 (Ag, Al)P-ZS 出现两个氢气还原峰。据文献[6]报道,Ag<sub>2</sub>O 在 300℃ 左右开始还原为单质银,但当 Ag<sub>2</sub>O 与分子筛相互作用时,会导致分解温度升高。(Ag, Al)ZSM-5 在 410℃ 附近的低温还原峰即是 Ag<sub>2</sub>O 与分子筛表面的弱相互作用使其还原为单质银;此外,还有部分 AgBr,高温还原峰在 480℃ 附近。在 (Ag, Al)P-ZS 中部分 AgBr 还原峰温度升高,原因可能是软模板剂 P 的加入使得 (Ag, Al)P-ZS 中形成的 AgBr 与分子筛也产生了相互作用。

由图 2(b)可知,纯的 Ag<sub>2</sub>O 在 270℃ 氢气氛围下还原为单质银。而 [Ag, Al]ZSM-5 和 [Ag, Al]P-ZS 仅在 425℃ 左右出现一个氢气还原峰,比 (Ag, Al)ZSM-5 和 (Ag, Al)P-ZS 的低温还原峰高出 15℃,比 [Ag]/P-ZS 的氢气还原峰温度高出 243℃,这说明此时银元素并不是以银氨的状态存在。又因为其 XRD 图谱中并未出现 AgBr 的衍射峰,由此分析认为这是由于银进入了分子筛骨架存在于缺陷位中<sup>[7]</sup>。

### 2.3 改性多级孔 P-ZS 分子筛 NH<sub>3</sub>-TPD 测试

为了考察改性后 P-ZS 的酸量变化和酸强度分布,对银基改性多级孔分子筛 P-ZS 进行 NH<sub>3</sub>-TPD 测试,并与未改性的 P-ZS 对比,结果如图 3 所示。



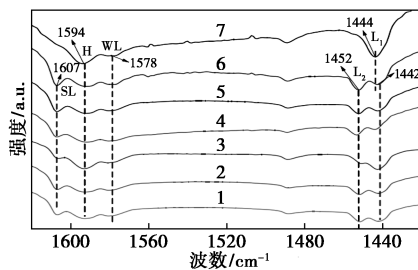
1—P-ZS;2—[Ag]/P-ZS;3—(Ag)/P-ZS;  
4—[Ag,Al]P-ZS;5—(Ag,Al)P-ZS

图3 不同银引入方式改性P-ZS多级孔分子筛的NH<sub>3</sub>-TPD曲线

由图3可知,银基改性P-ZS除包含一个低温NH<sub>3</sub>脱附峰外,皆在350℃开始出现高温氨气脱附峰,这表明其具有弱酸及中强酸两种酸强度中心,而P-ZS只有弱酸中心,中强酸位的产生可能是由于不饱和银原子的掺入产生了强Lewis酸,由图4的Py-FTIR可证明强Lewis酸的产生。

### 2.4 改性P-ZS多级孔分子筛Py-FTIR测试

吸附剂酸类型的变化对于确定吸附剂酸性性质具有重要作用,不同银引入方式P-ZS分子筛的Py-FTIR分析结果如图4所示。



H—氢键吡啶峰;L1、L2—Lewis酸;WL—弱Lewis酸;  
SL—强Lewis酸

1—(Ag)/P-ZS;2—[Ag]/P-ZS;3—(Ag,Al)ZSM-5;  
4—[Ag,Al]ZSM-5;5—(Ag,Al)P-ZS;6—[Ag,Al]P-ZS;  
7—P-ZS

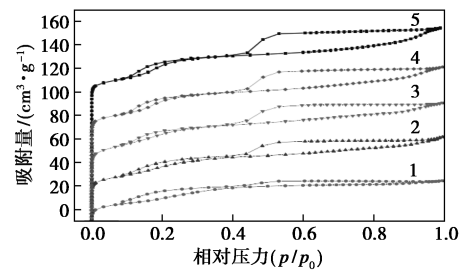
图4 不同银引入方式P-ZS分子筛的Py-FTIR谱图

由图4可知,各种银基改性多级孔分子筛的酸量皆明显高于P-ZS。分子筛改性前后在1578 cm<sup>-1</sup>处均存在弱Lewis酸,通过不同方式将银元素引入P-ZS后,在1444 cm<sup>-1</sup>处的Lewis酸中心向长波长微弱地偏移到1442 cm<sup>-1</sup>处;同时,增加了一个在1453 cm<sup>-1</sup>处的Lewis酸中心L<sub>2</sub>。L<sub>2</sub>处的Lewis酸量[Ag,Al]P-ZS > (Ag,Al)P-ZS > [Ag]/P-ZS > (Ag)/P-ZS。此外,通过不同方式将银元素引入P-ZS后,1607 cm<sup>-1</sup>处的强Lewis酸吸收峰的出现可能

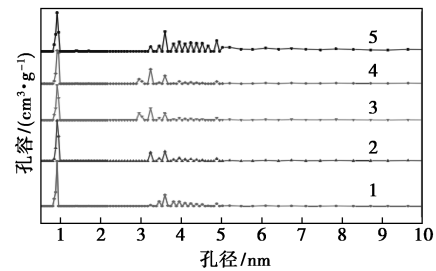
是由分子筛中不饱和银离子产生的。由图3、图4可知,与P-ZS相比,[Ag,Al]P-ZS出现强Lewis酸,酸性位点数量增多,整体酸量明显增加。

### 2.5 改性P-ZS多级孔分子筛氮气吸脱附测试

分子筛的孔道结构及孔径尺寸等物理性质对于脱除甲硫醚等含硫化合物具有十分重要的影响。为了考察不同银引入方式P-ZS分子筛物理性质的变化,对其进行氮气等温吸脱附测试,吸脱附曲线和孔径分布如图5所示。利用BJH方法计算各吸脱附曲线得到银改性P-ZS的织构性质如表1所示,其中n(P):n(SiO<sub>2</sub>)=0.05。



(a) 氮气等温吸脱附曲线



(b) 孔径分布

1—[Ag,Al]P-ZS;2—(Ag,Al)P-ZS;3—[Ag]/P-ZS;  
4—(Ag)/P-ZS;5—P-ZS

图5 不同银引入方式P-ZS分子筛的氮气等温吸脱附曲线和孔径分布图

表1 以不同方式将银引入P-ZS后的织构性质

样品	比表面积/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	微孔面积/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	总孔容/ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	微孔孔容/ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	平均孔径/ nm
P-ZS	396.9	262.3	0.2413	0.1631	3.933
(Ag)/P-ZS	350.7	316.5	0.1983	0.1451	2.262
[Ag]/P-ZS	352.9	316.8	0.1936	0.1443	2.195
(Ag,Al)P-ZS	357.1	326.1	0.1893	0.1445	2.120
[Ag,Al]P-ZS	310.5	300.3	0.1501	0.1363	2.194

由图5(a)可知,负载法和原位合成法银基P-ZS分子筛呈现典型的IV型吸附平衡等温线,在相对压力p/p<sub>0</sub>=0.1和0.4处出现明显的回滞环,其中的

介孔结构产生了毛细凝聚现象<sup>[8]</sup>,与未改性的 P-ZS 吸脱附曲线一致,这表明改性后的 P-ZS 仍具有介孔结构。但经过改性后,回滞环明显减小,且不同的改性方式对其影响不同。[Ag, Al]P-ZS 的回滞环减小最多,(Ag, Al)P-ZS 其次,说明介孔孔径减小。由图 5(b)可知,改性后的 P-ZS 在 3~5 nm 处孔径分布明显减少。甲硫醚的分子直径为 0.461 9 nm,据对介孔材料脱除甲硫醚的研究<sup>[4]</sup>, [Ag, Al]P-ZS 孔径的减小将有助于对甲硫醚的吸附。

由表 1 可知,经过负载法改性的 (Ag)/P-ZS 和 [Ag]/P-ZS 比表面积从 396.9 m<sup>2</sup>/g 分别减小到 350.7 和 352.9 m<sup>2</sup>/g,孔容从 0.241 3 cm<sup>3</sup>/g 减小到 0.198 3 和 0.193 6 cm<sup>3</sup>/g,平均孔径由 3.933 nm 减小到 2.262 和 2.195 nm;而经过银氨原位法改性的 [Ag, Al]P-ZS 分子筛比表面积(310.5 m<sup>2</sup>/g)、孔容(0.150 1 cm<sup>3</sup>/g)及孔径(2.194 nm)等下降更明显,原因可能是有更多的银元素取代了骨架中的硅、铝或负载在 P-ZS 表面和孔道中所致<sup>[9]</sup>。

由以上分析可知, [Ag, Al]P-ZS 多级孔分子筛具有结构稳定、孔径相对较小、出现强 Lewis 酸及酸量大等特点。

### 3 结论

(1)通过银氨原位合成法成功制备得到改性 [Ag, Al]P-ZS 多级孔分子筛。[Ag, Al]P-ZS 仅在 425℃ 出现一个氢气还原峰,比其他银引入方式温度高,说明其结构更加稳定。

(2)通过 BET、XRD 分析可知,与 P-ZS 相比, [Ag, Al]P-ZS 比表面积、孔容及孔径等明显减小,但晶型和骨架结构未发生改变,分析认为这是银嵌

入分子筛骨架取代了硅或铝所致。

(3)Py-FTIR 和 NH<sub>3</sub>-TPD 表征显示, [Ag, Al]P-ZS 产生了强 Lewis 酸,酸性位点数量增多,整体酸量明显增加。

### 参考文献

- [1] Veses A, Puértolas B, López J M, *et al.* Promoting deoxygenation of bio-oil by metal loaded hierarchical ZSM-5 zeolites [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 4(3): 1653-1660.
- [2] Wang L, Sang S, Meng S, *et al.* Direct synthesis of Zn-ZSM-5 with novel morphology [J]. Materials Letters, 2007, 61(89): 1675-1678.
- [3] Zhou Y, Zhang L X. Preparation of mesoporous ZSM-5 zeolites by simple hydrothermal synthesis [J]. Journal of Nanjing Tech University, 2016, 38(1): 19-26.
- [4] 张晓丹. 负载金属离子的介孔材料吸附脱除甲硫醚 [D]. 天津: 天津大学, 2012.
- [5] Scarano D, Zecchina A, Bordiga S, *et al.* Fourier-transform infrared and raman spectra of pure and Al-, B-, Ti- and Fe-substituted silicalites: Stretching-mode region [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 1993, 89(22): 4123-4130.
- [6] Ni Y, Hai G, Hu J, *et al.* The preparation of nano-sized H[Zn, Al] ZSM-5 zeolite and its application in the aromatization of methanol [J]. Microporous & Mesoporous Materials, 2011, 143(2): 435-442.
- [7] Anuar M, Izzati N, Andas J, *et al.* Synthesis and characterization of biomass supported Ag, Co and Ag-Co nanoparticles [J]. Materials Science Forum, 2016, 857: 480-484.
- [8] Meunier F C, Verboekend D, Gilson J P, *et al.* Influence of crystal size and probe molecule on diffusion in hierarchical ZSM-5 zeolites prepared by desilication [J]. Microporous & Mesoporous Materials, 2012, 148(1): 115-121.
- [9] Gu Y L, Liu S Z, Li C Y, *et al.* Selective conversion of glycerol to acrolein over supported nickel sulfate catalysts [J]. Journal of Catalysis, 2013, 301(5): 93-102. ■
- [10] (上接第 189 页)
- [12] Sahmaran M, Yildirim G, Erdem T K. Self-healing capability of cementitious composites incorporating different supplementary cementitious materials [J]. Cement & Concrete Composites, 2013, 35(1): 89-101.
- [13] Qian S, Zhou J, De Rooij M R, *et al.* Self-healing behavior of strain hardening cementitious composites incorporating local waste materials [J]. Cement & Concrete Composites, 2009, 31(9): 613-621.
- [14] 朱航征. 粉煤灰混凝土的自修复效果 [J]. 建筑技术开发, 2014, 41(2): 56-59.
- [15] Huo J, Peng Z, Ye Z, *et al.* Preparation, characterization and investigation of low hydration heat cement slurry system used in natural gas hydrate formation [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2018, 170: 81-88.
- [16] Huang H, Ye G, Damidot D. Effect of blast furnace slag on self-healing of microcracks in cementitious materials [J]. Cement & Concrete Research, 2014, 60: 68-82.
- [17] Kan L, Shi R, Zhu J. Effect of fineness and calcium content of fly ash on the mechanical properties of Engineered Cementitious Composites (ECC) [J]. Construction and Building Materials, 2019, 209: 476-484.
- [18] 丁路静. 粉煤灰诱导水泥石微裂缝形成—自愈合作用机制研究 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2014.
- [19] Liu H, Bu Y, Sanjayan J G, *et al.* The application of coated superabsorbent polymer in well cement for plugging the microcrack [J]. Construction and Building Materials, 2016, 104: 72-84.
- [20] Hu M, Guo J, Yu Y, *et al.* Research advances of microencapsulation and its prospects in the petroleum industry [J]. Materials, 2017, 10(4): 1-19. ■